УДК 543.253

О ПРИРОДЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА С УЧАСТИЕМ ИОНОВ СВИНЦА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ИОНОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТЕПЕНЬ ОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина

Алтайский государственный университет
E-mail: stas@chem.asu.ru

Установлено изменение кинетических параметров электрохимических реакций при введении в раствор поверхностно-активных веществ и при воздействии на электрохимическую систему высокочастотного электромагнитного поля. Показано, что в присутствии поверхностно-активных веществ электродный процесс становится более обратимым. Воздействие поля в большей степени влияет на диффузионную стадию электродного процесса, что увеличивает необратимость электродной реакции.

Введение

Присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) влияет на кинетические характеристики электродных процессов [1]. Адсорбция ПАВ на поверхности индикаторного электрода уменьшает его активную поверхность и, тем самым, снижает ток электрохимической реакции, пропорциональный площади электрода – «эффект блокировки» [2]. С другой стороны, адсорбированные молекулы или ионы ПАВ изменяют величину ψ_1 потенциала, что приводит к изменению скорости стадии разряда-ионизации [3]. Таким образом, в присутствии поверхностно-активных веществ может не только изменяться скорость электрохимической реакции, но и происходить смена лимитирующей стадии [4].

Для установления лимитирующей стадии электродной реакции часто используют метод циклической вольтамепрометрии [5, 6]. Термодинамически обратимая система должна характеризоваться равновысокими пиками процессов восстановления и окисления (I_k/I_a=1). Если же продукт нестабилен и до обратной развертки реагирует, то на обратной развертке волны не будет. В случае использования ртутных электродов анодная кривая характеризуется, как правило, более высокими значениями тока пика, т. к. ток пропорционален концентрации металла в амальгаме, которая обычно выше концентрации ионов металла в растворе (I_k/I_a<1). Поэтому описанный выше критерий неприменим в случае жидких электродов. Природу лимитирующей стадии, согласно критериям, предложенным в [5], можно установить, измеряя разность потенциалов максимума катодной и анодной кривой, а также по зависимости тока и потенциала максимума катодной кривой от скорости развертки потенциала.

Воздействие на электрохимическую систему высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля способно существенно изменять скорость электродного процесса, в том числе и в присутствии ПАВ, что проявляется в смещении потенциала и увеличении тока максимума вольтамперной кривой [7, 8].

Целью данной работы явилось установление влияния адсорбции ПАВ и воздействия электромагнитного поля радиочастотного диапазона на природу лимитирующей стадии и кинетические характеристики процесса восстановления ионов свинца из различных фоновых электролитов.

Экспериментальная часть

Работа выполнена на полярографе ПУ-1 с использованием двухэлектродной ячейки. Индикаторный электрод ртутно-пленочный (РПЭ) площадью 0,35 см^2, электрод сравнения – хлорсеребряный. Деаэрацию раствора проводили с помощью очищенного по стандартной методике газообразного азота.

Объектом исследования явилась реакция восстановления ионов свинца, концентрация которых в растворе составляла 5·10^{-5} моль/л. Стандартный раствор соли свинца готовили из ГСО путем последовательного разбавления бидистиллатом. Выбор концентрации электроактивных частиц обусловлен чувствительностью вольтамперометрических измерений.

В работе использованы следующие фоновые электролиты – KF, KCl и KBr различной концентрации. Выбор фонов обусловлен различной поверхностной активностью анионов указанных солей. Специфическая адсорбция анионов фона способна изменять величину поверхностной активности ПАВ.

В качестве ПАВ был выбран тетрабутиламмоний (ТБА) иодид, катионы которого обладают высокой адсорбционной способностью [9]. Концентрация ионов ТБА$^+$ в исследуемом растворе соответствовала максимальной степени подавления аналитического сигнала, установленной нами в предыдущих исследованиях [8].

Циклические вольтамперограммы регистрировали в интервале потенциалов от –0,1 до –0,9 В. При достижении потенциала –0,9 В направление развертки изменяли на противоположное и фиксировали ток растворения амальгамы определяемого элемента. Скорость развертки потенциала составляла 60 мВ/с.

Согласно критериям, приведенным в [6], для обратимого процесса разность потенциалов катодного и анодного пиков равна:

$$E_{п(к)}-E_{п(а)}=0{,}058/n, \qquad (1)$$

где $E_{п(к)}$ и $E_{п(а)}$ – потенциалы максимума катодной и анодной кривой (потенциалы пика) на циклической вольтамперограмме; n – число электронов. В случае необратимых процессов разность потенциалов пиков значительно выше.

Коэффициенты диффузии ионов свинца D определяли методом хроноамперометрии по нисходящей (диффузионной) ветви катодных пиков, для которой при потенциалах более отрицательных, чем потенциал пика $E_{п(к)}$, выполняется уравнение Коттреля [6]:

$$i_d=nFD^{1/2}SC/(\pi t)^{1/2}, \qquad (2)$$

где i_d – диффузионный ток в момент времени t; S – площадь электрода; C – концентрация окисленной формы в растворе.

По зависимости $i_d=f(t)$ после прохождения вольтамперной кривой через максимум строили график в координатах I–$t^{-1/2}$. Зависимость носит линейный характер, тангенс угла наклона прямой пропорционален $D^{1/2}$.

Коэффициент переноса процесса разряда ионов Pb^{2+} α рассчитывали по разности потенциалов пика ($E_{пк}$) и полупика ($E_{пк/2}$) [6]:

$$\alpha n=0{,}048/(E_{п(к)}-E_{п(к)/2}). \qquad (3)$$

Электромагнитное поле на электрохимическую ячейку, конструкция которой приведена в [10], налагали при помощи генератора высокочастотных сигналов Г3-19А, позволяющего варьировать частоту поля в диапазоне 30...200 МГц. Выходная мощность генератора – 1 Вт. Напряжение на ячейке, в зависимости от частоты поля, изменялось от 10 до 24 В.

Результаты и их обсуждение

Из литературных данных [11] следует, что ионы Pb^{2+} восстанавливается обратимо на ртутных электродах в большинстве электролитов. Однако полученные нами циклические вольтамперограммы свидетельствуют о квазиобратимости процесса восстановления ионов свинца.

Из представленных на рис. 1 вольтамперограмм (фон 0,1 М KF) видно, что разность потенциалов катодного и анодного пиков достаточно велика и составляет 0,18±0,01 В, тогда как для обратимых двухэлектронных процессов она не должна превышать 0,029 или 0,058 В для одноэлектронных процессов (1). При добавлении поверхностно-активных ионов ТБА$^+$ $\Delta E_{ка}$. уменьшается до 0,14±0,01 В. Изменяется также соотношение I_k/I_a с 0,24 ($C_{ПАВ}$=0) до 0,18 ($C_{ПАВ}$=0,40 ммоль/л). При облучении исследуемой системы электромагнитным полем частотой 150 МГц разница потенциалов анодного и катодного пиков вновь возрастает до исходного значения. Величина $I_к/I_a$ также практически возвращается к исходному значению, что свидетельствует о практически полном устранении влияния ТБА$^+$ на электродный процесс под воздействием ВЧ поля.

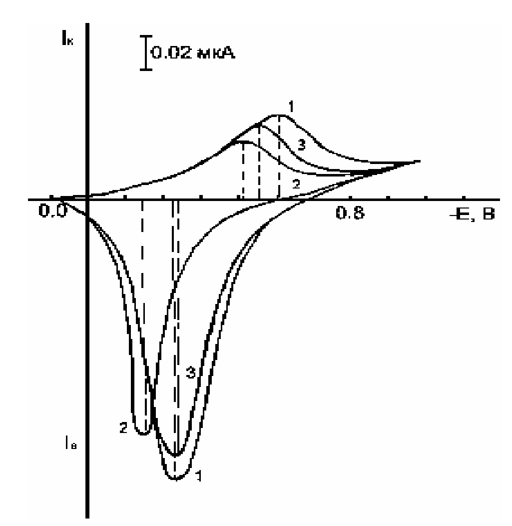


Рис. 1. *Циклические вольтамперограммы свинца на фоне 0,1 М KF при $E_н$=−0,1 В: 1) $C_{ПАВ}$=0, $\Delta E_{ка}$=0,18±0,01 В, $I_к/I_а$=0,24; 2) $C_{ПАВ}$=0,40 ммоль/л, $\Delta E_{ка}$=0,14±0,01 В, $I_к/I_а$=0,18; 3) $C_{ПАВ}$=0,40 ммоль/л, f=150 МГц, $\Delta E_{ка}$=0,18 ±0,01 В, $I_к/I_а$=0,25*

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы свинца, полученные на фоне 0,1 М KCl. В данном случае $\Delta E_{ка}$=0,17±0,01 В, что также свидетельствует о необратимости процесса. В присутствии ионов ТБА$^+$ разность потенциалов катодного и анодного пика уменьшается до 0,12 В. Соотношение I_k/I_a уменьшается с 0,28 ($C_{ТБА}$=0) до 0,23 ($C_{ТБА}$=0,4 ммоль/л). При облучении раствора ВЧ полем величина $\Delta E_{ка}$ снова приобретет исходное значение. Отношение токов пиков также восстанавливается.

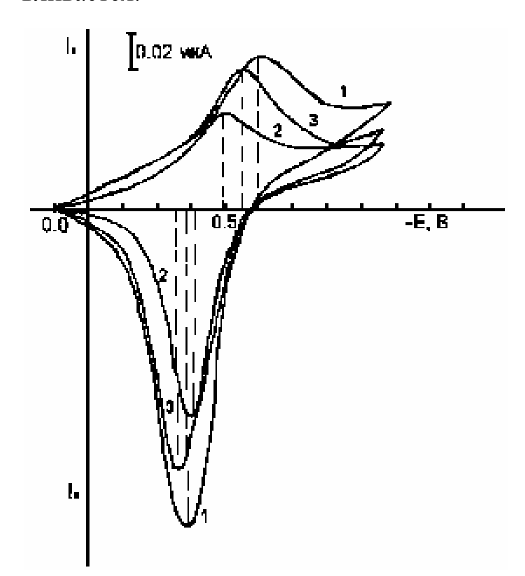


Рис. 2. *Циклические вольтамперограммы свинца на фоне 0,1 М KCl, $E_н$=−0,1В: 1) $C_{ПАВ}$=0, $\Delta E_{ка}$=0,17±0,01 В, $I_к/I_а$=0,28; 2) $C_{ПАВ}$=0,40 ммоль/л, $\Delta E_{ка}$=0,12±0,01 В, $I_к/I_а$=0,23; 3) $C_{ПАВ}$=0,40 ммоль/л, f=150 МГц, $\Delta E_{ка}$=0,17±0,01 В, $I_к/I_а$=0,29*

Аналогичные исследования проведены на фоне 0,1 М KBr, рис. 3. Несмотря на то, что разница в высотах катодных и анодных пиков незначительна,

наблюдается наибольшее, по сравнению с предыдущими исследованиями, значение $\Delta E_{ка}$, что свидетельствует о наиболее необратимом характере протекания электродных процессов с участием свинца на данном фоне. В присутствии бромид-ионов восстановление катодных и анодных сигналов свинца при облучении раствора выражено в наименьшей степени, в результате величины $\Delta E_{ка}$ и $I_к/I_а$ не возвращаются к своим исходным значениям.

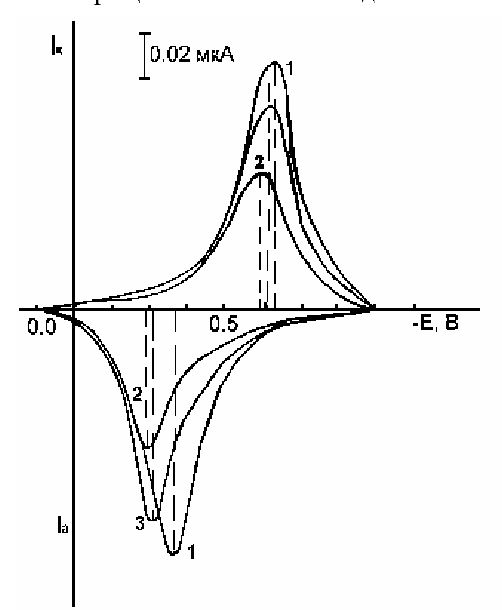


Рис. 3. *Циклические вольтамперограммы свинца на фоне 0,1 М KBr, $E_н$=−0,1 В: 1) $C_{ПАВ}$=0, $\Delta E_{ка}$=0,35±0,01 В, $I_к/I_а$=1,20; 2) $C_{ПАВ}$=0,40 ммоль/л, $\Delta E_{ка}$=0,26±0,01 В, $I_к/I_а$=0,68; 3) $C_{ПАВ}$=0,40 ммоль/л, f=150 МГц, $\Delta E_{ка}$=0,29±0,01 В, $I_к/I_а$=1,0*

Из анализа циклических вольтамперограмм можно сделать следующие выводы. При использованной в работе скорости развертки потенциала электродные процессы с участием ионов Pb^{2+} квазиобратимы. Степень необратимости возрастает при увеличении поверхностной активности аниона фона в ряду $F^- \approx Cl^- < Br^-$. Величина катодного тока возрастает в том же ряду, а анодного – уменьшается. Наибольшие отличия в соотношении катодного и анодного тока проявляются на фоне KBr, что обусловлено высокой поверхностной активностью бромид-ионов. Адсорбция данных ионов увеличивает отрицательный заряд поверхности, что облегчает восстановление ионов свинца. Вместе с тем наблюдается снижение скорости выхода свинца из амальгамы, что указывает на важную роль строения ДЭС в описываемых электродных реакциях. Зависимость скорости электродного процесса от строения двойного электрического слоя (ДЭС) является дополнительным подтверждением необратимости (квазиобратимости) электродного процесса. Кроме того, проведенные исследования позволили установить наличие зависимости потенциала катодного пика свинца от скорости развертки потенциала W. При увеличении W от 10 до 100 мВ/с потенциал пика смещается в сторону отрицательных значений на 60 мВ (фон 0,1 М KF) и на 70 мВ (фон 0,1 М KBr). Это также является подтверждением того, что изучаемые электродные процессы нельзя относить к обратимым.

Введение в раствор ПАВ уменьшает скорость как катодных, так и анодных процессов. Изменение соотношения тока катодного и анодного пиков связано с неодинаковым влиянием адсорбции ионов $ТБА^+$ на скорость катодных и анодных процессов – в большей степени тормозится восстановление ионов свинца, что отмечалось нами ранее [8]. Менее выраженное ингибирование анодного растворения амальгамы, очевидно, связано с тем, что при развертке потенциала в сторону положительных значений происходит десорбция ионов $ТБА^+$, и при потенциале, соответствующем максимальной скорости выхода свинца из амальгамы, степень заполнения поверхности ионами адсорбата невелика. Величина $\Delta E_{ка}$ при введении ПАВ снижается, что свидетельствует о более значительном торможении стадии разряда-ионизации. В результате скорости стадий доставки вещества к поверхности электрода и разряда-ионизации сближаются, и процессы становятся более обратимыми. Подтверждением является более слабая зависимость потенциала катодного пика от скорости развертки потенциала – величина ΔE снижается до 40 мВ на фоне KF и до 20 мВ на фоне KBr при увеличении W от 10 до 100 мВ.

Воздействие ВЧ поля на изученные электродные процессы приводит к полному или частичному восстановлению соотношения $I_к/I_а$ и величины $\Delta E_{ка}$ (до введения в раствор ПАВ). Таким образом, можно сделать вывод, что электрохимическая реакция с участием ионов свинца становится более необратимой. Возникает вопрос, чем обусловлено возрастание необратимости процесса при ВЧ воздействии? С одной стороны, это может быть обусловлено изменением адсорбционных характеристик ПАВ в ДЭС, т. е. увеличением поверхностной концентрации ионов $ТБА^+$. Однако, проведенные ранее исследования показали, что при электромагнитном воздействии на электрохимическую систему ионы и молекулы ПАВ десорбируются с поверхности электрода, что подтверждено измерениями емкости электрода и степеней заполнения его поверхности адсорбатом [12]. Поэтому торможение стадии разряда-ионизации при ВЧ воздействии должно частично или полностью сниматься, и процесс становится более обратимым. С другой стороны, ВЧ поле, воздействуя на раствор электролита и изменяя его структуру, может приводить к ускорению доставки реагирующих ионов к поверхности электрода. Если эффективность ВЧ воздействия на раствор электролита выше, чем на ДЭС, то степень необратимость процесса может возрасти.

Для оценки эффективности ВЧ воздействия на скорость доставки ионов к поверхности электрода и на скорость их разряда были проведены измерения коэффициентов диффузии D ионов Pb^{2+} и коэффициентов переноса α в изученных фоновых

электролитах. Коэффициенты диффузии найдены методом хроноамперометрии по ур. (2) из тангенса угла наклона прямой в координатах $i=f(t^{-1/2})$. В табл. 1 представлены значения D_{Pb} на фоне 0,1 М KCl при различных частотах ВЧ поля.

Таблица 1. *Коэффициенты диффузии ионов Pb^{2+} при различных частотах ВЧ поля: Фон 0,1 М KCl, $C_{Pb}=5\cdot10^{-5}$ М, T=294 K*

Частота, МГц	$D\cdot10^9$, м^2/с	D_f/D_0
0	0,87±0,01	1,0
40	1,10±0,05	1,3
50	1,60±0,04	1,8
70	1,10±0,03	1,3
100	1,00±0,04	1,2
120	1,30±0,07	1,5
140	1,70±0,05	2,0
150	1,70±0,05	2,0
160	1,70±0,06	2,0
180	1,70±0,12	2,0
190	1,60±0,09	1,8

Из представленных данных следует, что практически во всем изученном диапазоне частот наблюдается ускорение диффузионных процессов. В наибольшей степени коэффициент диффузии возрастает в интервале частот 140...180 МГц – D_f/D_0=2,0.

Увеличение коэффициентов диффузии ионов в растворе, не содержащем ПАВ, может быть обусловлено электрохимической активацией водного раствора. Известно, что слабыми физическими воздействиями разнообразной природы можно активировать жидкую среду, т.е. переводить ее в состояние с избыточной внутренней энергией, сохраняющейся в ней какое-то время [13]. В последние годы большинство ученых придерживаются гипотезы, что в результате внешнего воздействия в однородной среде возникают упорядоченные структуры, влияющие на характеристики протекающих в них процессов. Изменение структуры водного раствора должно вызывать изменение характера транспорта ионов и, следовательно, изменение коэффициентов диффузии.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что при введении в раствор ПАВ коэффициенты диффузии ионов свинца уменьшаются. Степень уменьшения D зависит от природы и концентрации фонового электролита, а также от концентрации ПАВ (в таблице не показано). Максимальное уменьшение коэффициентов диффузии наблюдается на фоне KBr, минимальное – на фоне KF. При облучении системы ВЧ полем значения D увеличиваются в 1,5...2,0 раза, но первоначального значения не достигают (D_f/D_0<1).

Поскольку в уравнение для расчета коэффициента диффузии (ур. 2) входит площадь электрода, то уменьшение рассчитанных значения D в присутствии ТБА$^+$ может быть следствием не замедления скорости доставки деполяризатора к электроду, а результатом уменьшения активной поверхности электрода в присутствии адсорбированных поверхностно-активных катионов. Таким образом, найденные значения коэффициентов диффузии являются эффективными величинами, зависящими от степени заполнения поверхности электрода адсорбатом. В таком случае увеличение $D_{эфф}$ при ВЧ воздействии свидетельствует об уменьшении эффекта блокировки поверхности вследствие частичной десорбции ионов ТБА$^+$. В присутствии поверхностно-активных бромид-ионов величина адсорбции ионов ТБА$^+$ выше, площадь электрода, доступная для электрохимической реакции меньше, и значения $D_{эфф}$ ниже. Энергии ВЧ поля в данном случае не достаточно, для эффективной очистки поверхности электрода от адсорбированных ионов ПАВ. На фоне KF, где степень заполнения поверхности адсорбатом ниже, воздействие поля оказывается более эффективным.

Таблица 2. *Значения относительного изменения коэффициентов диффузии ионов Pb^{2+}, найденных методом хроноамперометрии*

Фон	Сфона, М	Относительное изменение коэффициента диффузии	
		$D_{ТБА}/D_0$ ($C_{ПАВ}$=0,4 ммоль/л)	D_f/D_0 (f=140 МГц)
KBr	0,01	0,13	0,24
	0,1	0,13	0,25
	1.0	0,14	0,29
KF	0,1	0,50	0,83
	0,5	0,63	0,81

Таблица 3. *Значения коэффициентов переноса ($n\alpha$) процесса разряда ионов Pb^{2+} на фоне KBr*

Условия	Коэффициенты переноса $n\alpha$			
	KBr (0,01 M)	KBr (0,1 M)	KBr (1 M)	KF (0,1 M)
$C_{Pb}=5\cdot10^{-5}$M	0,46	0,56	0,80	0,82
$C_{ПАВ}$=0,1 ммоль/л	0,74	0,54	0,68	0,73
$C_{ПАВ}$=0,2 ммоль/л	0,80	0,48	0,64	0,71
$C_{ПАВ}$=0,4 ммоль/л	0,96	0,44	0,60	0,69
f=30 МГц	0,60	0,54	0,74	0,69
f=60 МГц	–	–	–	0,80
f=120 МГц	0,64	0,40	0,68	0,96
f=150 МГц	0,68	0,46	0,68	0,80

Одной из важных характеристик стадии разряда-ионизации является коэффициент переноса $\acute{\alpha}$, который характеризует степень влияния электрического поля электрода на энергию активации электрохимической стадии и определяет также симметрию катодного и анодного процессов [14]. По ур. (3) были рассчитаны коэффициенты переноса разряда ионов свинца на фоне KF и KBr без добавок ПАВ, при $C_{ТБА}$=0,1...0,4 ммоль/л и при воздействии высокочастотного поля различных частот ($C_{ТБА}$=0,4 ммоль/л). Данные представлены в табл. 3. Как показали проведенные исследования, при увеличении концентрации KBr происходит увеличение коэффициента переноса, что указывает на то, что фоновый электролит играет существенную роль в кинетике электродных процессов. Это может быть следствием связывания ионов деполяризатора в комплексные ионы. Степень закомплексованности возрастает с увеличением концентрации

бромид-ионов, что изменяет скорость восстановления ионов свинца. При введении в раствор ТБА$^+$ происходит уменьшение коэффициентов переноса $n\alpha$ электродного процесса, протекающего на фоне 0,1 М и 1 М KBr, по мере увеличения концентрации ПАВ. Это говорит о том, что адсорбция ионов ТБА$^+$ в большей степени влияет на скорость восстановления ионов Pb^{2+}, чем на обратный процесс их растворения из амальгамы.

ВЧ воздействие приводит к возрастанию величины коэффициента переноса $n\alpha$, и при f=30 МГц коэффициенты переноса близки к их исходным значениям (без добавки ПАВ). Для процессов восстановления ионов свинца на фоне 0,01 М KBr наблюдается противоположная зависимость – по мере увеличения концентрации ПАВ коэффициент переноса увеличивается, а при воздействии ВЧ поля уменьшается, но к исходному значению не возвращается. На фоне 0,1 М KF также наблюдается изменение коэффициента переноса $n\alpha$ при введении в раствор ПАВ и при воздействии ВЧ поля. Полученные результаты не всегда возможно однозначно интерпретировать, однако несомненным является факт изменения кинетических параметров под воздействием ВЧ поля.

Заключение

Проведенные исследования показали изменение кинетических параметров электродных реакций с участием ионов свинца при введении в исследуемый раствор ПАВ и при воздействии на электрохимическую ячейку высокочастотного электромагнитного поля. Показано, что:

- восстановление ионов свинца на изученных фонах протекает квазиобратимо;
- введение ПАВ значительно тормозит стадию разряда-ионизации, переводя процесс из области электрохимической кинетики в область смешанной кинетики;
- воздействие на систему ВЧ поля влияет как на скорость процессов массопереноса, так и на скорость стадии разряда-ионизации – измеренные кинетические параметры приближаются к своим исходным значениям (до введения ПАВ);
- вследствие того, что степень влияния поля на кинетику указанных стадий неодинакова, при его воздействии на процессы восстановления ионов свинца в присутствии ПАВ необратимость процесса возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1985. – 400 с.
2. Майрановский С.Г. Двойной слой и его эффекты в полярографии. – М.: Наука, 1971. – 88 с.
3. Лошкарев Ю.М. Эффекты влияния поверхностно-активных веществ на электровосстановление ионов металлов и их использование в полярографическом анализе // Журнал аналитической химии. – 1993. – Т. 48. – № 6. – С. 999–1005.
4. Афанасьев Б.Н., Авилова Г.И., Дамаскин Б.Б. К вопросу о кинетике электровосстановления катионов в присутствии ПАВ // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – № 1. – С. 174–178.
5. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
6. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
7. Стась И.Е., Ивонина Т.С. Определение ионов тяжелых металлов в присутствии ПАОВ методом инверсионной вольтамперометрии в высокочастотном электромагнитном поле // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Труды VII Междунар. науч. конф. – Новосибирск, 2004. – Т. 1. – С. 93.
8. Ивонина Т.С. Физико-химические закономерности адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности индикаторного электрода под воздействием высокочастотного электромагнитного поля в условиях вольтамперометрии. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 2004. – 24 с.
9. Дамаскин Б.Б., Батурина О.А., Емец В.В. и др. Адсорбционное поведение катионов ТБА$^+$ на отрицательно заряженной поверхности электродов из Hg, Ga, сплавов In-Ga и Tl-Ga // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 5. – С. 563–568.
10. Stas I.E., Shipunov B.P., Ivonina T.S. The Stripping Voltammetry In High Frequency Electromagnetic Field // Electroanalysis. – 2005. – V. 17. – № 9. – P. 794–799.
11. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 287 с.
12. Ефанов Л.Н. К вопросу об уровне взаимодействия воды с внешним магнитным полем // Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. – М., 1971. – С. 67–69.
13. Стась И.Е., Ивонина Т.С., Шипунов Б.П. Влияние адсорбции ионов тетрабутиламмония и высокочастотного электромагнитного поля на поляризационные кривые ртутно-пленочного электрода // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 89–92.
14. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.